

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 508 581 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.02.2005 Patentblatt 2005/08

(51) Int Cl.7: **C08G 6/02**, C08L 61/02,
C08L 61/24, C09D 4/06

(21) Anmeldenummer: **04103128.7**

(22) Anmeldetag: **02.07.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **22.08.2003 DE 10338562**

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Glöckner, Patrick, Dr.**
40885, Ratingen (DE)
• **Mindach, Lutz, Dr.**
45770, Marl (DE)

(54) **Strahlenhärtbare Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

1 508 581 A1

BEST AVAILABLE COPY

off-Aldehydharze B) durch weitere Acrylate zu ersetzen. Dabei können Keton-Aldehydharzen polymeranaloge Addukte der Keton-Aldehydharze und/oder Polyacrylaten unter Verwendung von Keton-Aldehydharzen und/oder Keton-Aldehydharzen eingestellt werden. Insbesondere Ketone, insbesondere Cyclopentanone, Cyclohexanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und

als geeignet genannten Ketone, in Aldehydharzen auf Basis der Ketone Cyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischungen mit anderen Ketonen, können sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, als geeignet genannten Mischungen verwendet. 10%ige wässrige oder alkoholische (z. B. auch die Verwendung von Benzaldehyd, können in

komponente A) Acetophenon, Cyclohexanon, in oder in Mischung und Formaldehyd

in 1776 beschrieben: Verwendung eines Harnstoffes der allgemeinen

(i)

bis 3 steht, mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1)

(ii)

Acrylylreste) mit jeweils bis zu 20 Kohlen-

strahlenhärtbare Harze auf Basis von Keton- und Harnstoff-Aldehydharzen sowie ein

Verbindungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen, organischen Verbindungen (VOC) dieser Systeme gering ist.

Verbindungen sind im Beschichtungsbereich relativ niedermolekular und deshalb niedrigviskös. Lösemittel verzichtet werden kann. Dauerhafte Beschichtungen werden durch Beschichtungsstoffe ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk durch z. B. Veresterung gebildet wird.

in Beschichtungsstoffen z. B. als Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen Schmelz- und Lösungsviskosität und u.a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur mit z. B. Polyisocyanaten. Diese Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise thermisch eingeleitet

Veresterungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen Reaktionsmechanismen geeignet.

Aldehydharze üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsstoff-Systemen z. B. als Zusatzkomponente eingesetzt.

Verbindungen oft wegen der unvernetzten Harz-Anteile eine geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösemitteln.

EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreiben Keton- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlenhärtungsreaktionen dieser Harze sind nicht beschrieben.

Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), Veresterung im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

Strahlungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton und Keton-Formaldehyd-Komponenten wie polyfunktionellen Acrylatesteren, mehrwertiger Alkohole. Eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehydharze von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann. Es ist jedoch bekannt, dass Veresterung gewünschten Vergilbungen neigen.

Verwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Tinten.

Verwendung war es, Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze derart strahlenhärtbare Harze resultieren, die verseifungsstabil und widerstandsfähig sind und sie besitzen.

Diese Aufgabe gelöst werden, in dem Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze ungesättigten Gruppierungen versehen wurden.

Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze, die über ethylenisch in Gegenwart geeigneter Verbindungen wie z. B. Photoinitiatoren gegebenenfalls durch z. B. UV-Licht induziert in ein polymeres Netzwerk umgewandelt ethylenisch ungesättigter Gruppen, eine hohe bis sehr hohe Härte und

strahlenhärtbare Harze, im wesentlichen enthaltend

und/oder

Harz und

die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig einer B) reaktive Gruppierung aufweist.

strahlenhärtbare Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

Harz, und/oder

Harz, mit

die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig einer reaktive Gruppierung aufweist.

dann mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den "reinen" Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen können hierdurch Eigenschaften wie z. B. Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte M_n zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen durch polymeranaloge Umsetzung von

A) Keton-Aldehydharzen, und/oder

B) Harnstoff-Aldehydharzen, mit

C) Verbindungen, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweisen gegebenenfalls unter Verwendung weiterer hydroxyfunktioneller Polymere.

[0038] Die Herstellung der erfindungszugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze. Das organische Lösemittel kann dabei gegebenenfalls ebenfalls über ungesättigte Gruppierungen verfügen und wirkt dann direkt als Reaktivverdünner in der späteren Anwendung.

[0039] Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I

zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten, Katalysators, zugegeben.

[0040] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

[0041] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

[0042] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform II

wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

[0044] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

[0045] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

[0046] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform III

wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt. Erst dann wird die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

[0048] Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

[0049] Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere - bezogen auf M_n - mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

[0050] In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Photosensibilisatoren lassen sich diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis Duroplaste ergeben.

[0051] Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiel 1:

[0052] Die Synthese erfolgt, indem 1 mol eines wasserfreien Cyclohexanon-Formaldehydharzes (Wassergehalt < 0,2 Gew.-%, OHZ = 105 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), $M_n \sim 650$ g/mol, gegen Polystyrol) mit 1,2 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis (tertbutyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) und 0,1 % (auf Harz) Dibutylzinndilaurat 65 %ig in Methoxypropylacetat in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 80 °C zur Reaktion gebracht werden, bis eine NCO-Zahl unter 0,1 erreicht wird. Die erhaltende helle, klare Lösung besitzt eine dynamische Viskosität von 11,5 Pa.s.

[0053] Die Harzlösung wurde mit Darocur 1173 (Ciba Specialty Chemicals, 1,5 % bez. auf Festharz) versehen, auf eine Glasplatte aufgetragen und das Lösemittel bei erhöhter Temperatur (30 min, 80 °C) verdampft. Dann wurden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ca. 12 sec. lang ausgehärtet. Die zuvor löslichen Filme sind nicht mehr löslich in Methylethylketon.

Patentansprüche**1. Strahlenhärtbare Harze, im wesentlichen enthaltend**

- A) mindestens ein Keton-Aldehydharz und/oder
- B) mindestens ein Harnstoff-Aldehydharz und
- C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist.

2. Strahlenhärtbare Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

- A) mindestens einem Keton-Aldehydharz, und/oder
- B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz, mit
- C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist.

3. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 1 oder 2, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

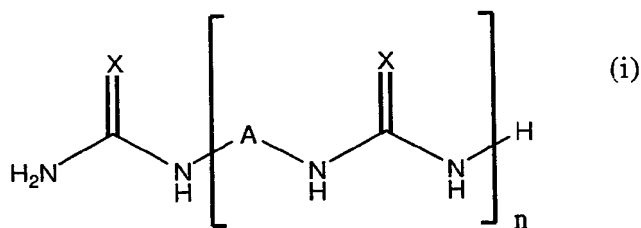
- A) mindestens einem Keton-Aldehydharz, und/oder
- B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz, mit
- C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist

und mindestens einem weiteren hydroxylyfunktionalisierten Polymer.

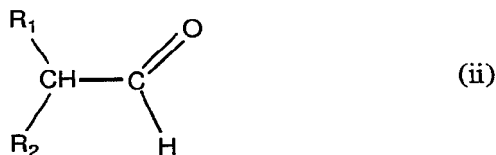
4. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, das Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat eingesetzt werden.**5. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3 oder 4, wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-Aldehydharzen B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden.****6. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 3 bis 5, wobei zunächst Addukte aus den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-Aldehydharzen B) mit den weiteren Polymeren unter Verwendung geeigneter Diund/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit Kom-**

ponente C) polymeranalog umgesetzt werden.

7. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.
8. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton, Acetophenon, Methyl-
 thylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus
 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsbindungen
 allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
9. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren
 Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.
10. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 9.
dadurch gekennzeichnet,
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon,
 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon
 eingesetzt werden.
11. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein
 oder in Mischung in der Komponente A) eingesetzt werden.
12. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Buty-
 raldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
13. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd und/oder para-Formal-
 dehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.
14. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon
 allein oder in Mischung und Formaldehyd (Komponente A) eingesetzt werden.
15. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze, hergestellt unter Verwendung eines Harnstoffes der allgemei-
 nen Formel (i)



in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht, mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)



in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffreste mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen und/oder Formaldehyd, eingesetzt werden.

16. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff und Thioharnstoff, Methylendihamstoff, Ethylendihamstoff, Tetramethylendihamstoff und/oder Hexamethylendihamstoff oder deren Gemische eingesetzt werden.
17. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Isobutyraldehyd, Formaldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und 2-Phenylpropanal oder deren Gemische eingesetzt werden.
18. Strahlenhärtbare Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff, Isobutyraldehyd und Formaldehyd eingesetzt werden.
19. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.
20. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
21. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylester und/oder Anhydriden allein oder in Mischung eingesetzt werden.
22. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, bevorzugt

(Meth)acryloylisocyanat, α, α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat, eingesetzt werden.

23. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente C) Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, mit Di- und/oder Polyisocyanaten eingesetzt werden.

24. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet,

dass Diisocyanate ausgewählt aus Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodekandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.

25. Strahlenhärtbare Harze nach Anspruch 24,

dadurch gekennzeichnet,

dass Polyisocyanate, hergestellt durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate, eingesetzt werden.

26. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente C) die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1: 1,5, bevorzugt 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder H_{12} MDI und/oder HDI eingesetzt werden.

27. Strahlenhärtbare Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass 1 mol des Keton-Aldehydharzes und/oder Harnstoff-Aldehydharzes - bezogen auf M_n - und 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung eingesetzt werden.

28. Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem Keton-Aldehydharz, und/oder

B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz, mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist.

29. Verfahren zur Herstellung von strahlenhärtbaren Harzen durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem Keton-Aldehydharz, und/oder

B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz, mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist

und mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Katalysator eingesetzt wird.
- 5 31. Verfahren nach Anspruch 28 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass in der Schmelze oder in einem Lösemittel umgesetzt wird.
- 10 32. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 28 bis 31,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 27 eingesetzt werden.
- 15 33. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.
- 20 34. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.
- 25 35. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt wird und anschließend die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird.
- 30 36. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 35,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C, umgesetzt wird.
- 35 37. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 28 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
dass Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat als hydroxyfunktionalisierte Polymere eingesetzt werden.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3128

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InI.CI.7)
X,D	DE 24 38 724 B (HUBER FA MICHAEL MUENCHEN) 10. Juli 1975 (1975-07-10) * Spalte 2, Zeilen 64-68; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-7 *	1,7-14	C08G6/02 C08L61/02 C08L61/24 C09D4/06
X	DE 43 44 125 A (BASF LACKE & FARBEN) 29. Juni 1995 (1995-06-29) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1,7-14	
X,D	EP 0 902 065 A (BASF AG) 17. März 1999 (1999-03-17) * Anspruch 1; Beispiele 1,2,1a *	1,7-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InI.CI.7)
			C08G C08L C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 2004	Prüfer Hoffmann, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 10 3128

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-10-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2438724 B	10-07-1975	DE 2438724 B1	10-07-1975
DE 4344125 A	29-06-1995	DE 4344125 A1	29-06-1995
		AT 162842 T	15-02-1998
		BR 9408389 A	19-08-1997
		DE 59405195 D1	05-03-1998
		DK 736074 T3	21-09-1998
		WO 9517476 A1	29-06-1995
		EP 0736074 A1	09-10-1996
		ES 2114730 T3	01-06-1998
		JP 9506916 T	08-07-1997
		US 5739214 A	14-04-1998
EP 0902065 A	17-03-1999	DE 19739620 A1	11-03-1999
		DE 59808233 D1	12-06-2003
		EP 0902065 A1	17-03-1999
		JP 11166102 A	22-06-1999
		US 6096797 A	01-08-2000

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82